

# Modelización computacional de hielos y fases minerales

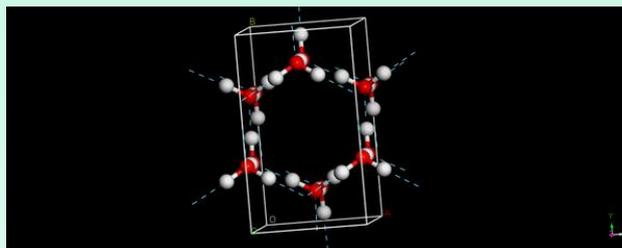
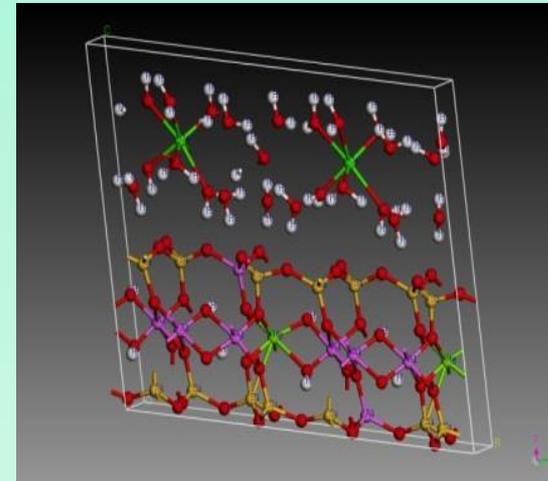
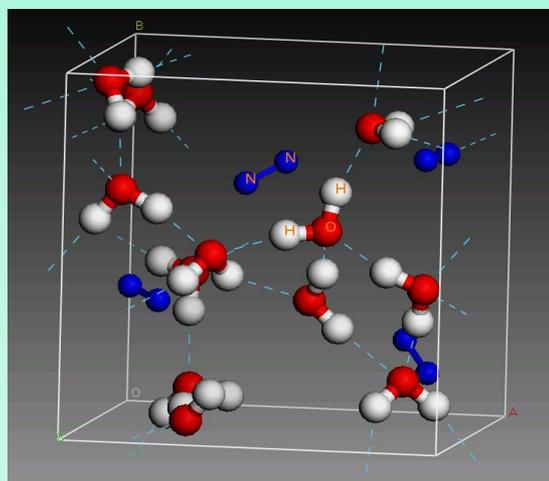
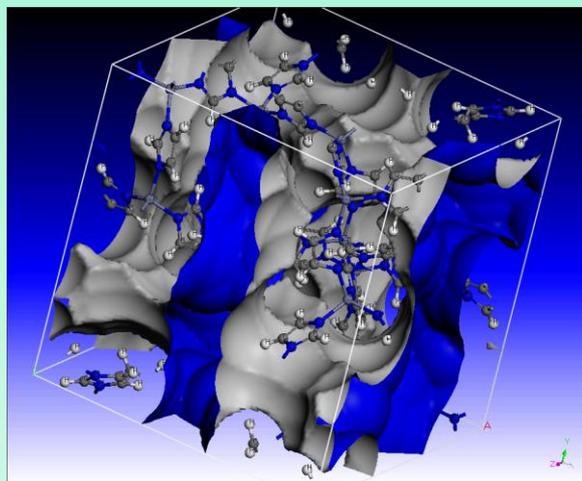
Dr. Vicente Timón Salinero

Departamento de Física Molecular

Instituto de Estructura de la Materia – CSIC

[http://www.iem.cfmac.csic.es/departamentos/fismol/fisica\\_molecular.htm](http://www.iem.cfmac.csic.es/departamentos/fismol/fisica_molecular.htm)

[vicente.timon@csic.es](mailto:vicente.timon@csic.es)



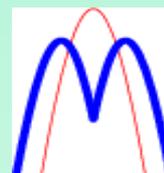
# Técnicas de Investigación

## Experimental



Uso del laboratorio

## Teórica



Diferentes programas *ab initio*: (SIESTA, CASTEP, GAUSSIAN, MOLPRO...)

## Medida y Experimento:

- Muestra
- Instrumento
- Calibración
- Medición



## Experimento computacional<sup>1</sup>

- Modelo
- Programa
- Prueba del programa
- Cálculos
- Resultados (análisis datos)



## CÁLCULO COMPUTACIONAL

### Ventajas:

- Mas baratos que los experimentos.
- Uso en condiciones extremas.
- Son predictivos.
- No interacción con aparato medida.

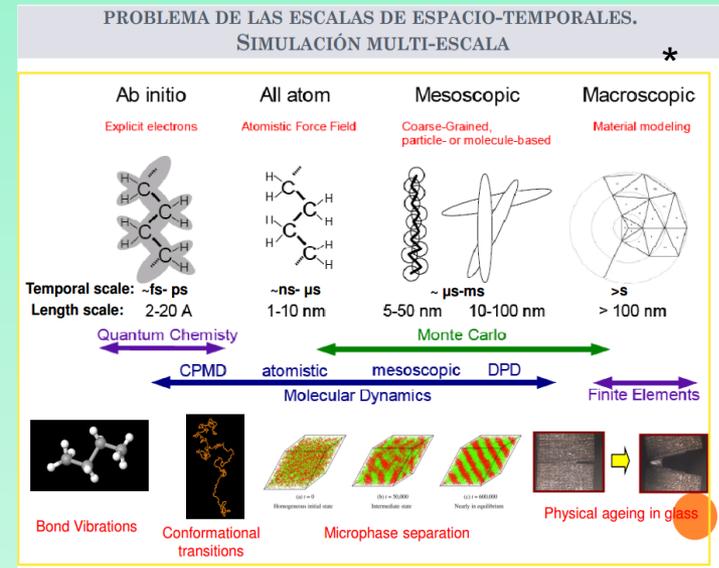
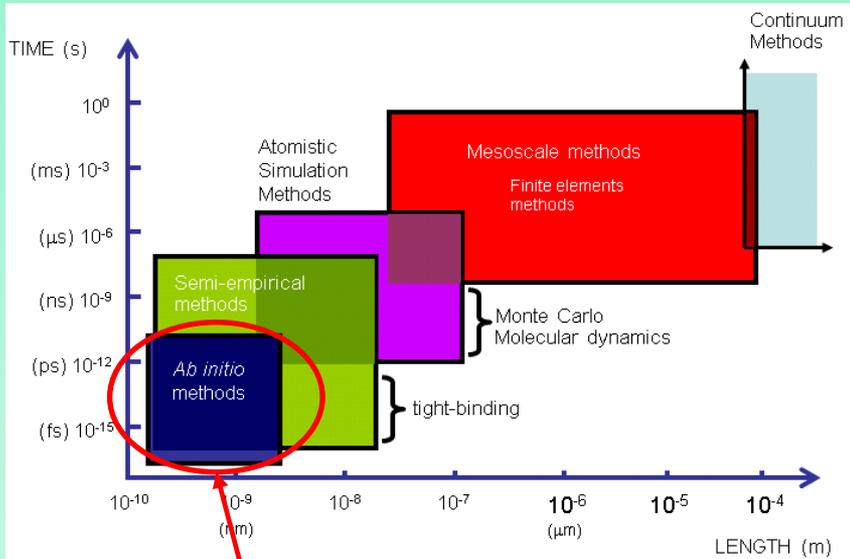
### Inconvenientes:

- Tamaño del sistema.
- Modelo
- Tiempo.
- Aproximaciones teoría.

[1] William J. Kaufmann y Larry L. Smarr, Supercomputing and the Transformation of Science, Scientific American Library, New York, 1993.

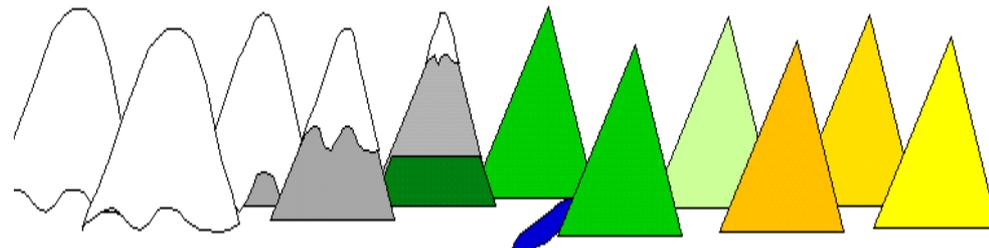
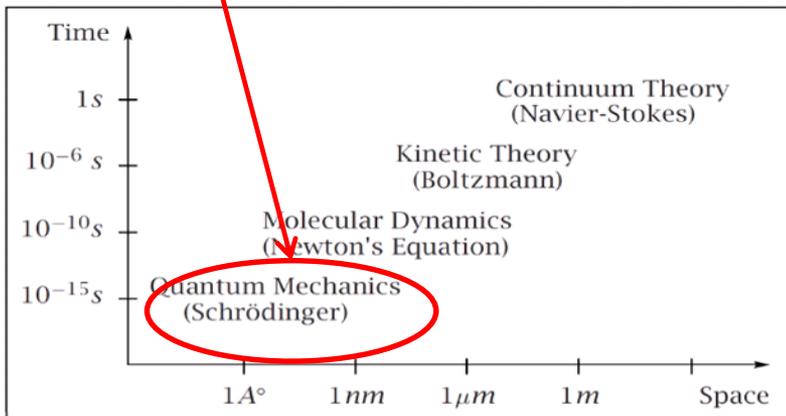
# Antecedentes:

Desafío: Estudiar (simular) un o varios fenómenos físicos o químicos bajo una amplia gama de perspectivas, teniendo en cuenta el carácter atómico o macroscópico de nuestro sistema.



\* Javier Ramos (IEM-CSIC)

Different laws of physics:



# Estado del arte en métodos “*ab initio*”

Los métodos *ab initio* (primeros principios) no utilizan parámetros experimentales en el cálculo, están basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y valores de las constantes físicas fundamentales (velocidad de la luz, masas y cargas de electrones y núcleos, constante de Planck). Los cuales para un sistema atómico brindan las soluciones más precisas de la Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y no relativista, sin llegar a la solución exacta.

$$\text{Kinetic Energy} + \text{Potential Energy} = E$$

\*

Classical  
Conservation of Energy  
Newton's Laws

$$\frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} kx^2 = E$$

$$F = ma = -kx$$

Harmonic oscillator example.

Quantum  
Conservation of Energy  
Schrodinger Equation

In making the transition to a wave equation, physical variables take the form of "operators".

The energy becomes the Hamiltonian operator

$$H\Psi = E\Psi$$

Wavefunction

Energy "eigenvalue" for the system.

The form of the Hamiltonian operator for a quantum harmonic oscillator.

$$H \rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

$p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$   
 $x \rightarrow x$

$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$

# Estado del arte en métodos *ab initio* y DFT

- Diferentes niveles en cálculos *Ab Initio*
  - Hartree-Fock (HF)
    - Es el cálculo *ab initio* mas simple
    - No tiene en cuenta la correlación electrónica.
  - La teoría de perturbaciones Møller-Plesset (MP)
  - Interacción de configuraciones (CI)

## Funcional de la Densidad (DFT)

**DFT es la elección mas comun si queremos introducir correlación electrónica**

Considerado un método *ab initio*, pero diferente de otros métodos *ab initio* porque la función de onda no se utiliza para describir una molécula, en lugar se utiliza la densidad de electrones. Lo cual es computacionalmente mucho más eficiente.

### Funcional:

una función de una función

$$F = f(g) = f(g(r)) \quad g = f(r)$$

Una función es una regla para ir de una variable a un número  
Un funcional es una regla para ir de una función a un número

$$F[g] = \text{número} \quad 6$$

# ¿Que conseguimos con la simulación?

Desafío: Estudiar (simular) un o varios fenómenos físicos o químicos bajo una amplia gama de perspectivas, teniendo en cuenta el carácter atómico de nuestro sistema.

**Propiedades electrónicas:** diagramas de bandas, enlace químico, hibridación, caracter aislante o metálico, etc.

**Propiedades estructurales:** estructuras cristalinas, diagramas de difracción de rayos-x ,predicción de estructuras bajo condiciones extremas, transiones de fase y análisis de estructuras hipotéticas, estudio de superficies, etc

**Propiedades mecánicas:** Elasticidad y compresibilidad.

**Propiedades dielectricas:** hibridaciones, cargas dinámicas atómicas, susceptibilidades dieléctricas, polarización, coeficientes no lineales, tensor piezoeléctrico.

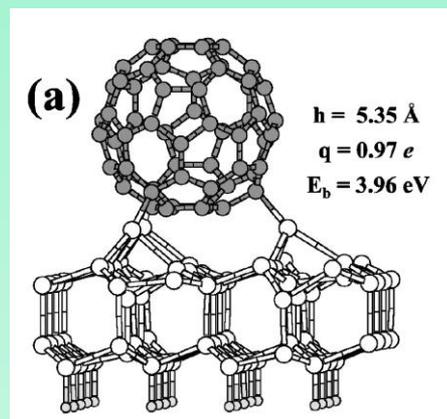
**Propiedades espectroscopicas:** Modos activos e inactivos de vibración infrarrojo y raman, simetría y análisis de esos modos, bandas combinación, sobretonos, etc.

**Propiedades dinámicas:** fonones, inestabilidades de red, estudios de transiciones de fase, propiedades termodinámicas, etc.

**Propiedades químicas:** reactividad, estados de transición, quimisorción, combustion, oxidación, isótopos, etc

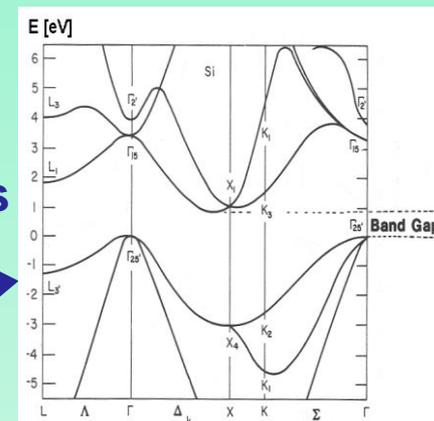
# Aplicación de las técnicas computacionales

Estas técnicas computacionales sobre la teoría de la materia condensada están permitiendo el estudio de estructuras a nivel atómico así como cálculo de propiedades físico-químicas de materiales (minerales), incluyendo predicciones en regímenes no accesibles a través del experimento.



Estructurales

Electrónicas  
y vibracionales



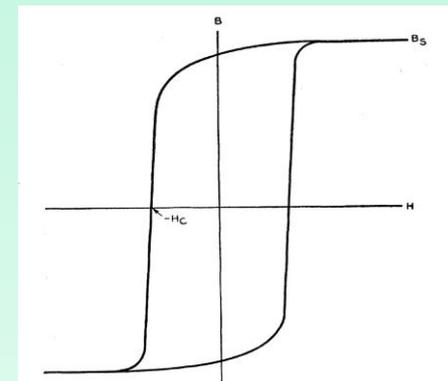
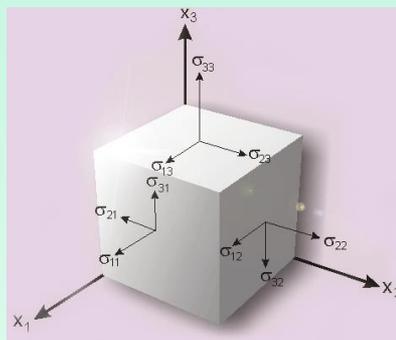
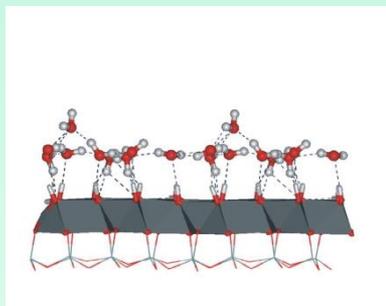
**PROPIEDADES**

Eléctricas y magnéticas

Reactividad y  
superficies

Mecánicas

Ópticas



# Minerales en objetos astrofísicos

Meteoritos y polvo interestelar

**Silicatos**

**Silicatos hidratados**

**Fosfatos**

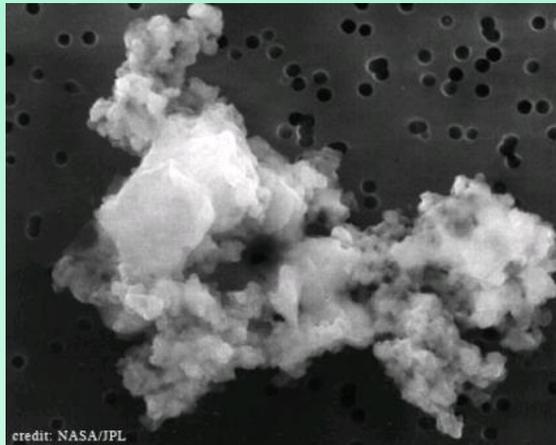
**Óxidos**

**Metales**

**Nitruros**

**Sulfuros**

.....



Otros planetas

**Óxidos hierro**

**Filosilicatos**

**Hierro**

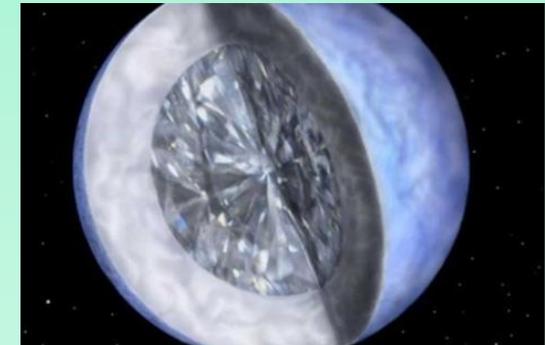
**Niquel**

**Corindon**

**Perovskitas**

**Diamantes**

.....

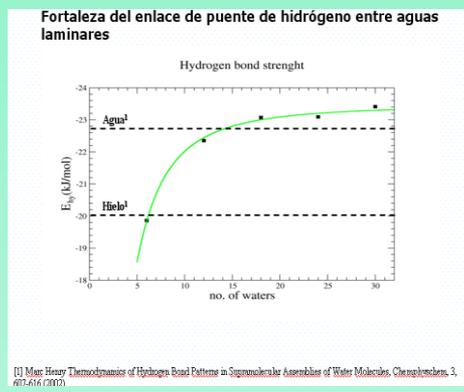
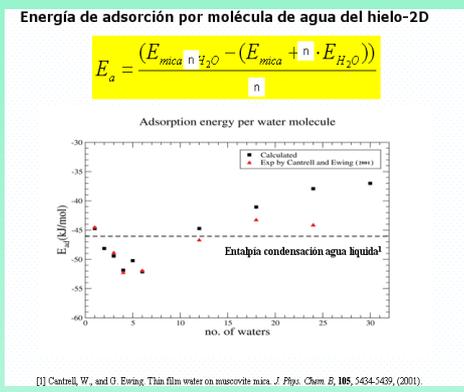
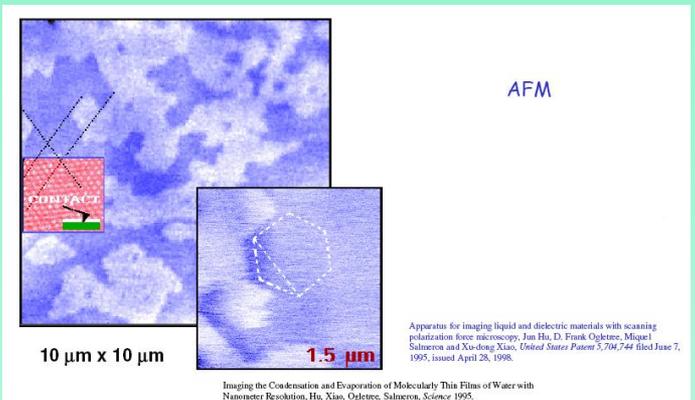


Recreación de un posible planeta compuesto de diamante en la Vía Láctea. | NASA

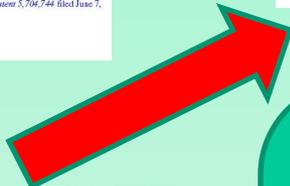
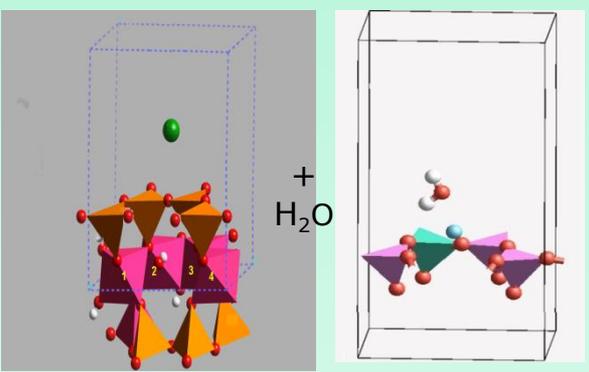
# Algunos resultados de este trabajo teórico/experimental

# “Hielo” (likeice) en Micas

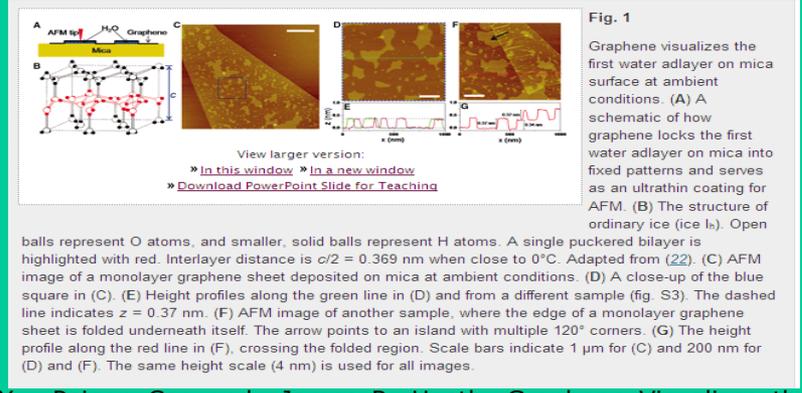
## Formación de láminas de agua en superficies de micas [1]. Problema (Año 1995)



## Resultados teóricos (CASTEP)



## Solución experimental (Año 2010)

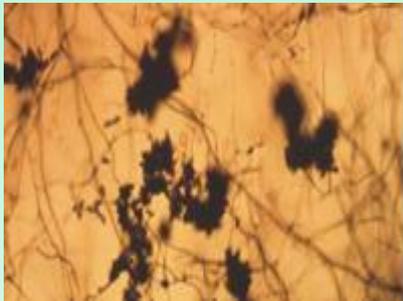
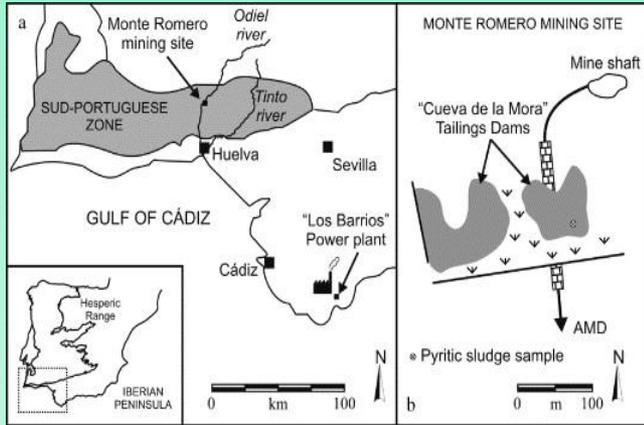


Ke Xu, Peigen Cao and James R. Heath, Graphene Visualizes the First Water Adlayers on Mica at Ambient Conditions, *Science*, **329**, 1188-1191 (2010)

(1) V. Timón, N. Hernández-Haro, A. Hernández-Laguna y C. I. Sáinz-Díaz, Formación de estructuras tipo hielo en filosilicatos laminares 2:1 dioctaédricos, *Macla* **6**, 483-484, (2006).

# Hongo acidófilo y schwertmannita

Mina de Monte Romero (Huelva) pH =2 [1]

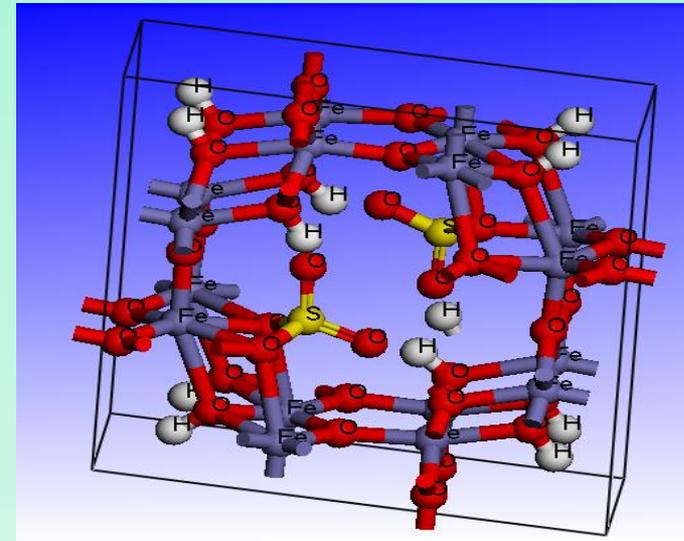
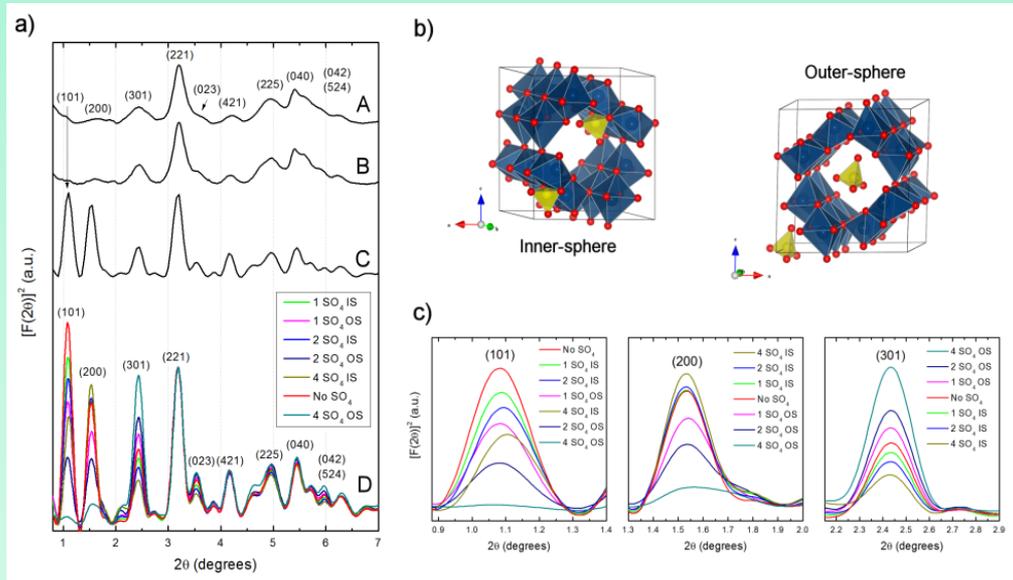


[1] Rafael Pérez-López, José Miguel Nieto and Gabriel Ruiz de Almodóvar Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulphide-rich mining waste: Column experiments. Chemosphere, 67, 2007, 1637-1646  
 XVI Curso de Iniciación a la Investigación en Estructura de la Materia

## La Schwertmannita [1]



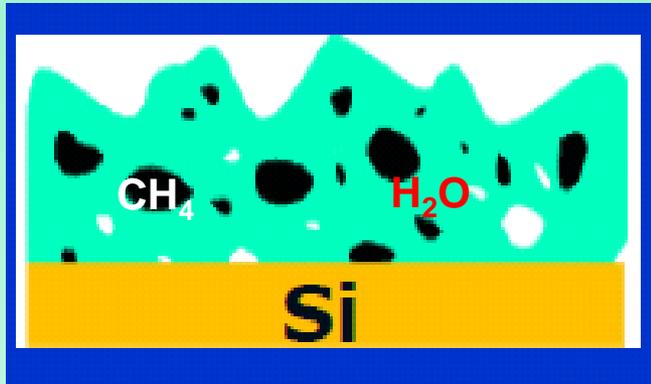
$$16 - y = 2z \quad 2.0 \leq z \leq 3.5$$



[1] Alejandro Fernandez-Martinez, Vicente Timon, Gabriela Roman-Ross, Gabriel J. Cuello, John E. Daniels, Carlos Ayora, The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate, *American Mineralogist*, Aug 1, 2010; 95 (809)

# Hielo de H<sub>2</sub>O+CH<sub>4</sub>: $\nu_1$ <sup>1</sup>

Espectro IR del metano (molecula tetraédrica gupo Td) + hielo amorfo baja densidad (LDA)\*



14K vs 10<sup>-6</sup> mbar  
LDA- Low density amorphous ice

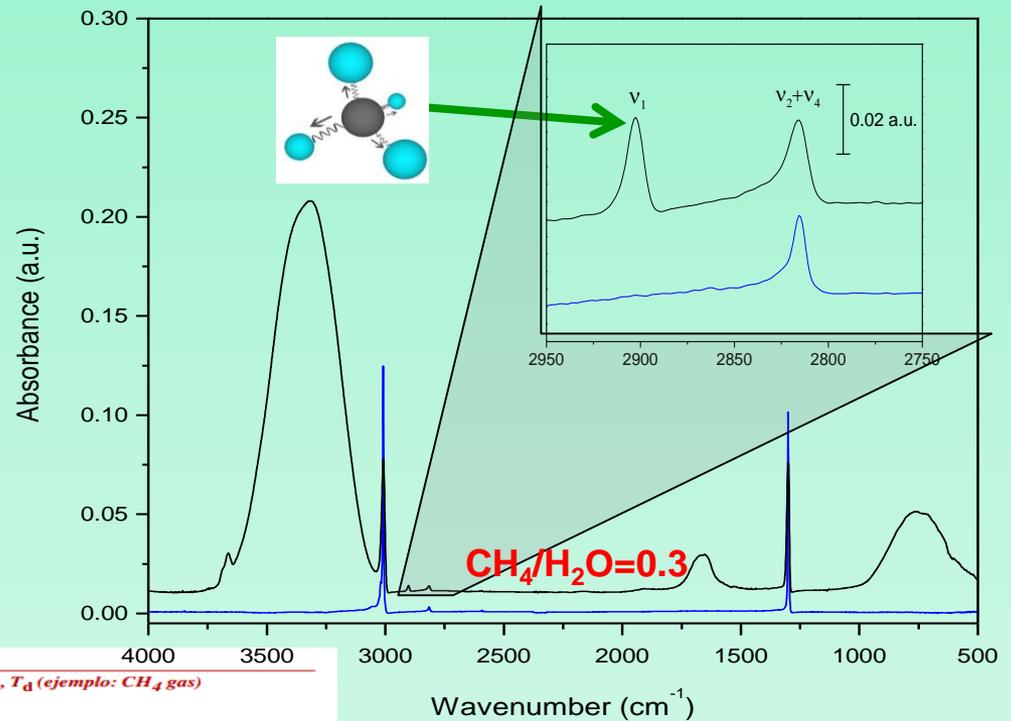
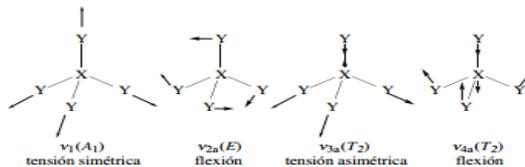
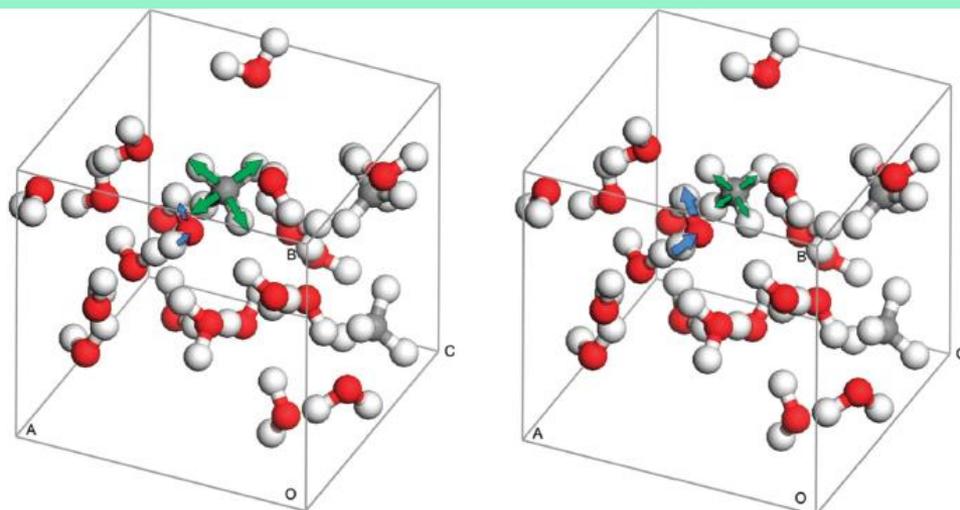


Tabla 2.3. Modos normales y su actividad en IR y Raman para moléculas tetraédricas, T<sub>d</sub> (ejemplo: CH<sub>4</sub> gas)

Vibración	Simetría	Actividad	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$\nu_1$ (tensión)	A <sub>1</sub>	Raman	2917
$\nu_{2a}$ (flexión)	E	Raman	1534
$\nu_{2b}$ (flexión)			
$\nu_{3a}$ (tensión)			
$\nu_{3b}$ (tensión)	T <sub>2</sub>	IR y Raman	3019
$\nu_{3c}$ (tensión)			
$\nu_{4a}$ (flexión)			
$\nu_{4b}$ (flexión)	T <sub>2</sub>	IR y Raman	1306
$\nu_{4c}$ (flexión)			



\*O. Gálvez, B. Maté, V. J. Herrero and R. Escribano, Astrophys. J., 2009, 703:2101



$\nu_1=2971 \text{ cm}^{-1}; \text{Int}=36 \text{ km mol}^{-1}$

$\nu_1=2989 \text{ cm}^{-1}; \text{Int}=13 \text{ km mol}^{-1}$

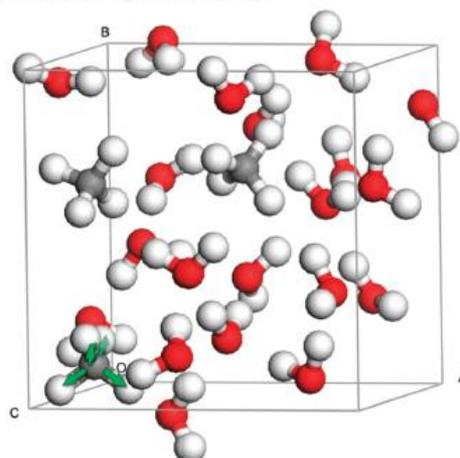
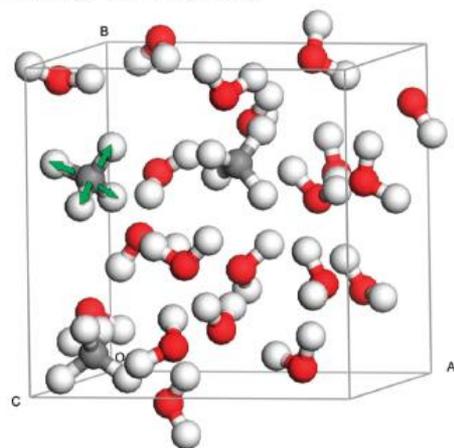


Fig. 3 Schematic representation of the  $\nu_1$  modes of structure HD\_3-1. Top: the  $\nu_1$  mode of one of the three  $\text{CH}_4$  molecules is heavily mixed with one  $\text{H}_2\text{O}$  vibration; the left diagram shows larger contribution of  $\nu_1$ , in green, and the right diagram, larger contribution of  $\nu(\text{O}-\text{H})$ , in blue. Bottom: in the  $\nu_1$  modes of the other  $\text{CH}_4$  molecules there is no relevant contribution of other  $\text{H}_2\text{O}$  vibrations.

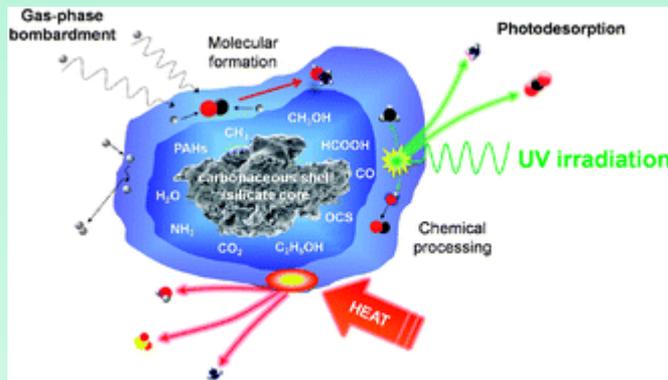
## Conclusiones:

- La activación es el resultado de la interacción del metano con las moléculas de agua en las paredes de los poros que forman.
- Otro mecanismo posible es el acoplamiento que se produce cuando la tensión de enlace del metano  $\nu_1$  ( $\text{CH}_4$ ) y la del agua  $\nu_s$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) tienen valores muy próximos.

\*Escribano, R., et al., *On the infrared activation of the breathing mode of methane in ice. Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16(31): p. 16694-16700.**

### Motivation

Se conoce que una gran cantidad de carbono interestelar se encuentra formando lo que se llama hidrocarburos policíclicos aromáticos y granos de polvo carbonaceo. La composición de estos granos se cree es similar a la del carbono amorfo hidrogenado o HAC.



Grano interestelar con hielos\*\*



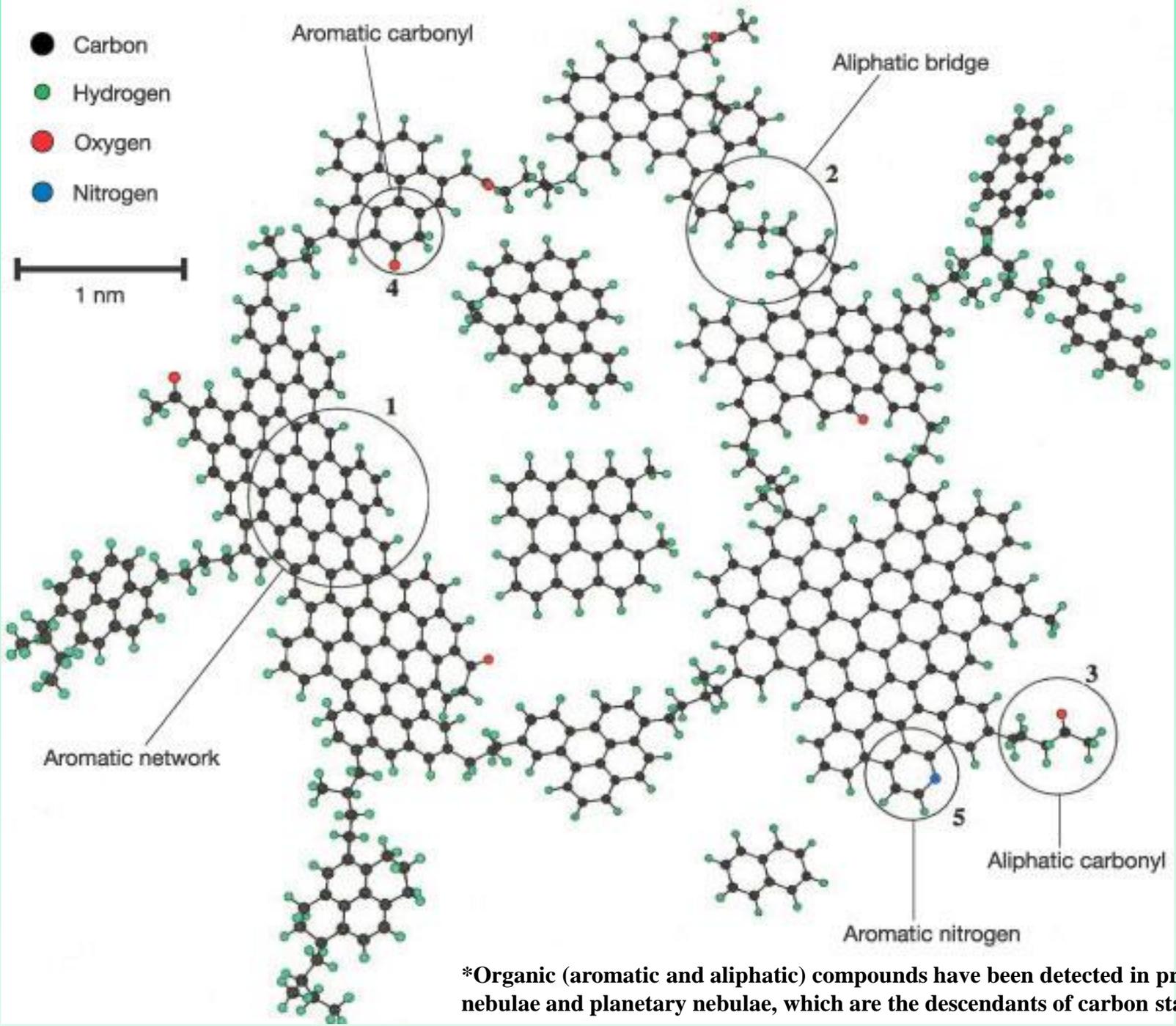
Luminous infrared galaxy WISE J2246-0526. Image credit: NASA / JPL-Caltech

Granos de polvo carbonaceo en galaxias infrarrojas.\*\*\*

\*Timon, V., et al. (2015). "Theoretical model of the interaction of glycine with hydrogenated amorphous carbon (HAC)." *Physical Chemistry Chemical Physics* **17(43): 28966-28976.**

\*\*Burke, D. J. and W. A. Brown (2010). "Ice in space: surface science investigations of the thermal desorption of model interstellar ices on dust grain analogue surfaces." *Physical Chemistry Chemical Physics* **12(23): 5947-5969.**

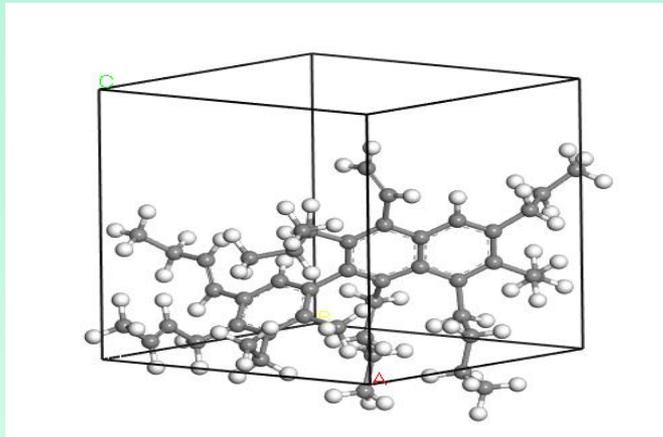
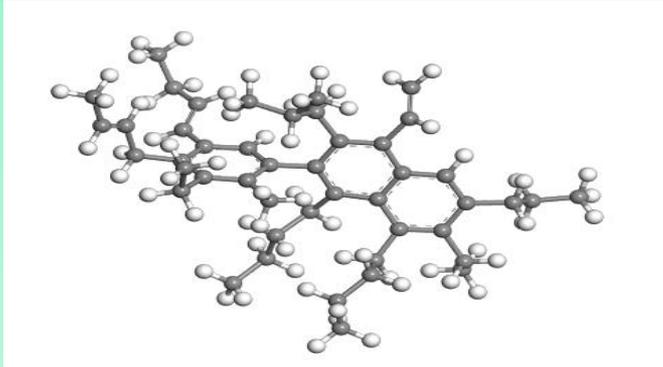
\*\*\*E. Dartois<sup>1</sup> and G. M. Muñoz-Caro, Carbonaceous dust grains in luminous infrared galaxies, *A&A* 476, 1235-1242 (2007)



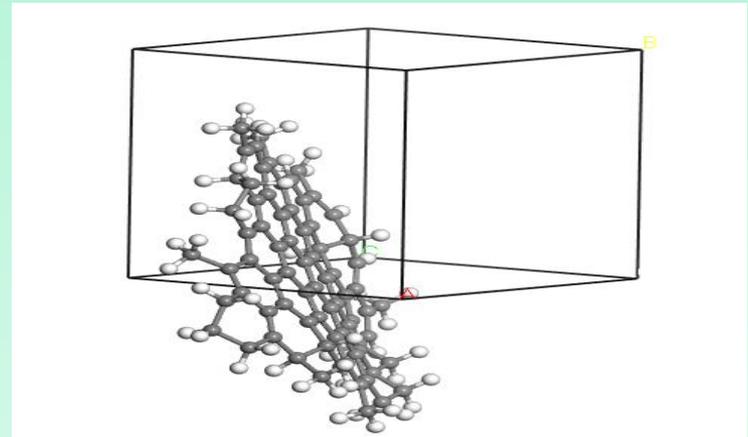
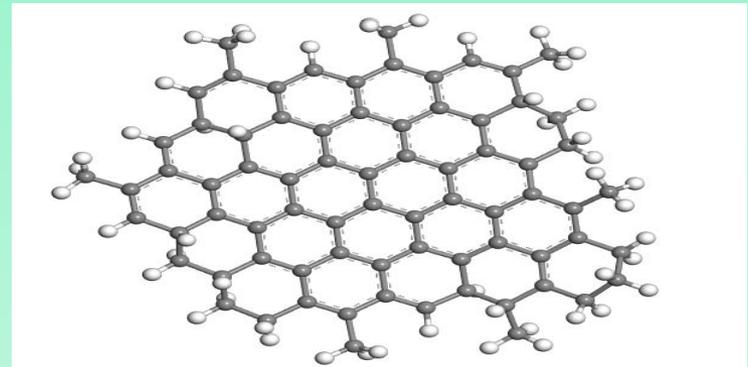
**\*Kwok, Nature 430, 895 (2004)**

**\*Organic (aromatic and aliphatic) compounds have been detected in proto-planetary nebulae and planetary nebulae, which are the descendants of carbon stars.**

## Anillos y cadenas (RC)\*

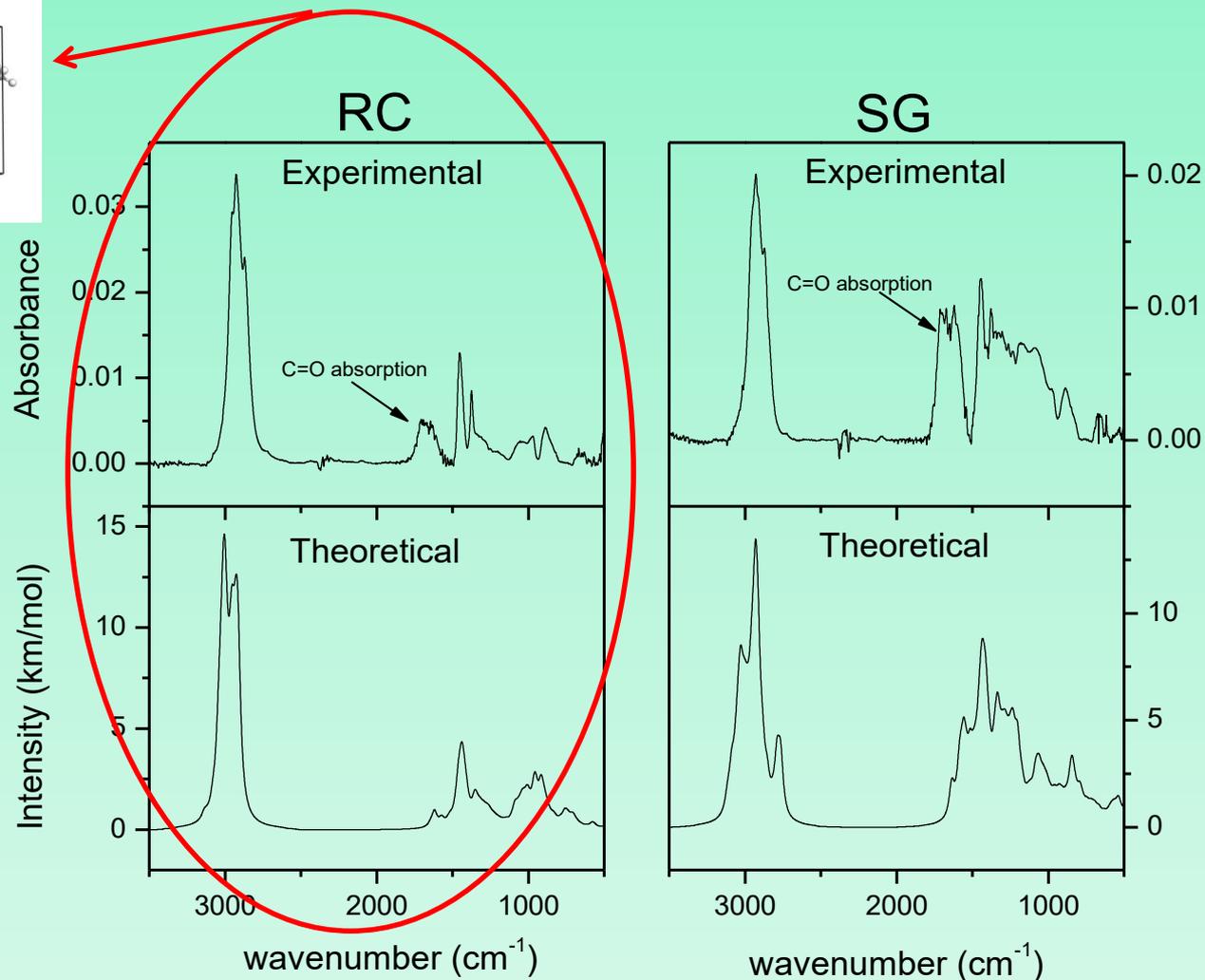
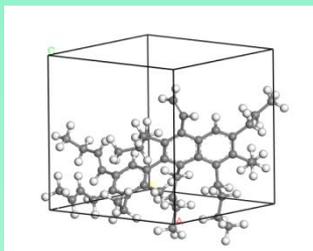


## Grafito sustituido (SG)\*\*



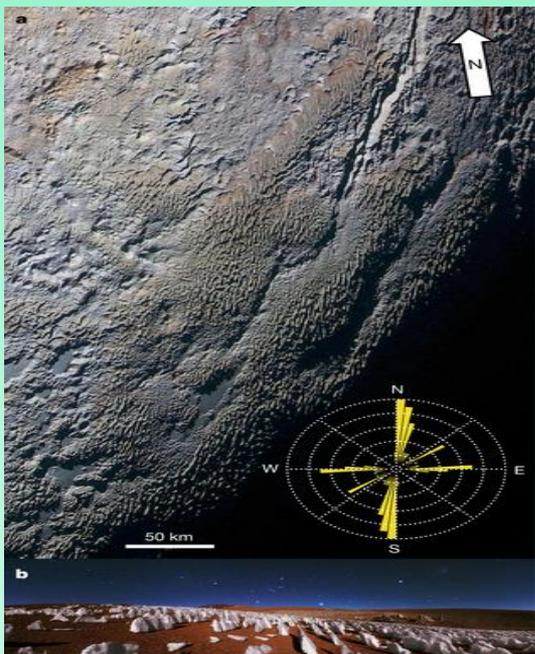
\*Dartois, Muñoz Caro, Deboffle, Montagnac & D'Hendecourt. 2005, *Astron. Astrophys.*, 432, 895–908

\*\*Steglich, Jäger, Huisken, et al. 2013, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 208, 26

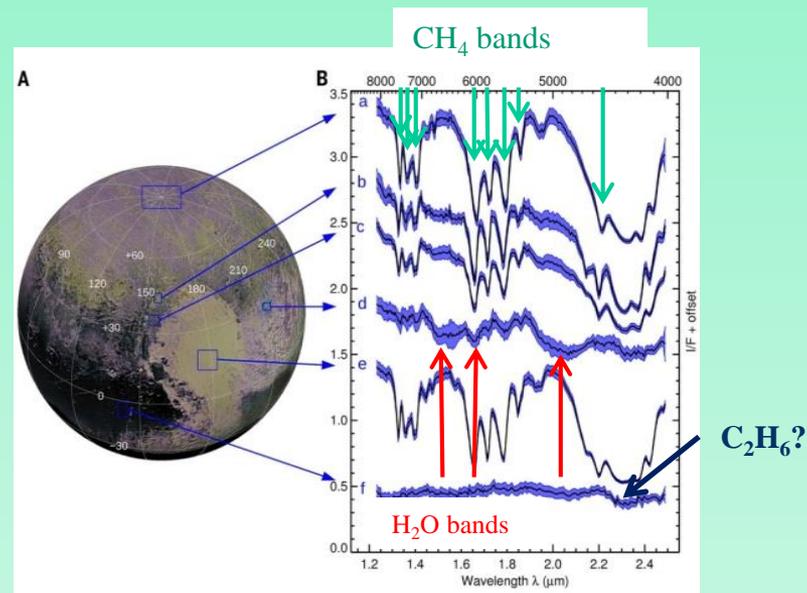


\*Molpeceres, G.; Timon, V.; Jimenez-Redondo, M.; Escribano, R.; Mate, B.; Tanarro, I.; Herrero, V. J., Structure and infrared spectra of hydrocarbon interstellar dust analogs. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017, 19 (2), 1352-1360.

## Hielos de CH<sub>4</sub> C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> H<sub>2</sub>O N<sub>2</sub> de Plutón



**a**, Planetary Photojournal Image PIA19957 acquired with the Ralph/Multispectral Visual Imaging Camera  
**b**, Penitentes in the Atacama desert in South America on Earth, showing aligned rows of blades oriented towards the mean Sun direction[1]



**Motivation**  
 Grundy et al [2] shows LEISA spectra of selected regions of Pluto displaying a large diversity. Special remarks: “a” Pluto’s north pole: strong absorptions by CH<sub>4</sub> ice; “d” Pulfrich crater: H<sub>2</sub>O ice absorptions at 1.5, 1.65, and 2 μm and comparatively weak CH<sub>4</sub> ice absorptions; “e” the center of Sputnik Planum: strong CH<sub>4</sub> bands, N<sub>2</sub> ice absorption at 2.15 μm, and CO ice absorption at 1.58 μm.

[1] Moores, J. E.; Smith, C. L.; Toigo, A. D.; Guzewich, S. D., Penitentes as the origin of the bladed terrain of Tartarus Dorsa on Pluto. *Nature* **2017**, *541* (7636), 188-190.

[2] W.M. Grundy et al. *Science* **2016**, *351*, 1283.

## •Filosilicatos

•Arcillas son los principales constituyentes superficie terrestre [1]:

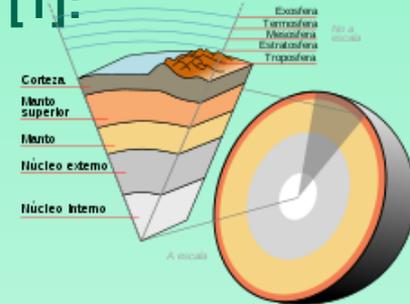
Corteza terrestre:

Rocas sedimentarias 75%

Rocas ígneas y metamórficas 25%

Rocas sedimentarias  $3 \times 10^{25}$  g

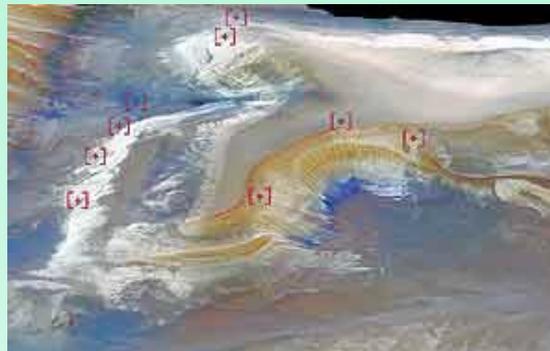
Arcillas  $1 \times 10^{25}$  g



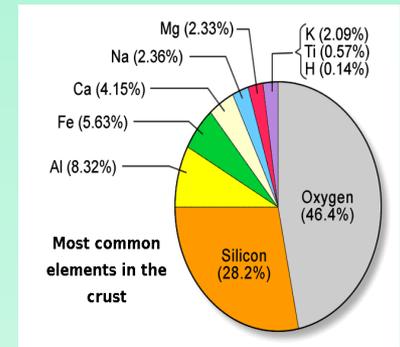
## •Arcillas fuera de la Tierra :



Comets, asteroids, ...



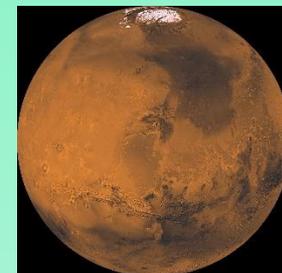
Silicatos hidratados en Marte



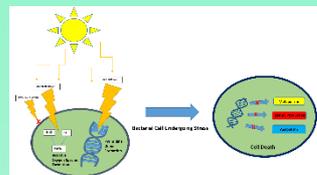
[1] Earth's Crust (Early Bird Earth Science), Conrad J Storad, ISBN-10: 0822559447; ISBN-13: 978-0822559443

# ¿Podrían las arcillas de Marte albergar constituyentes básicos de la vida “aminoácidos”?

## Investigación teórico/experimental

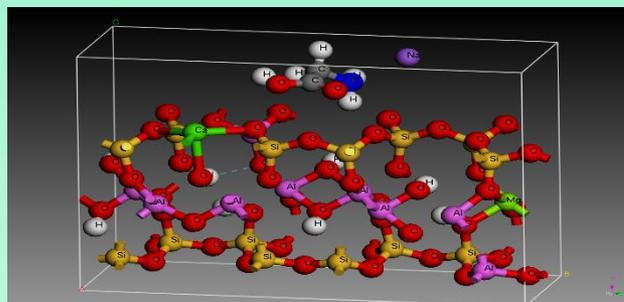


Problema: UV-B, UV-C

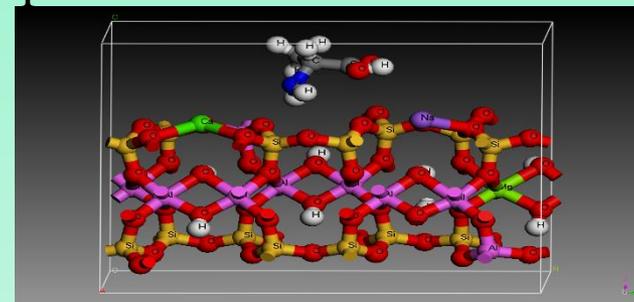
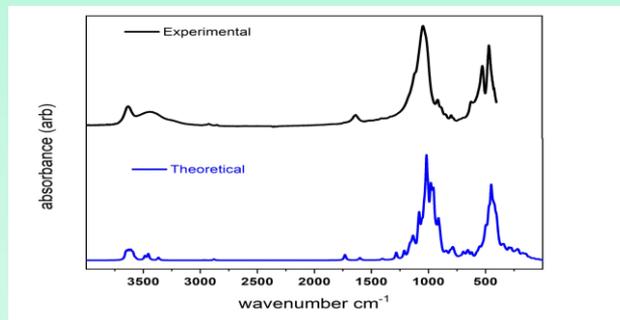


< 280 nm

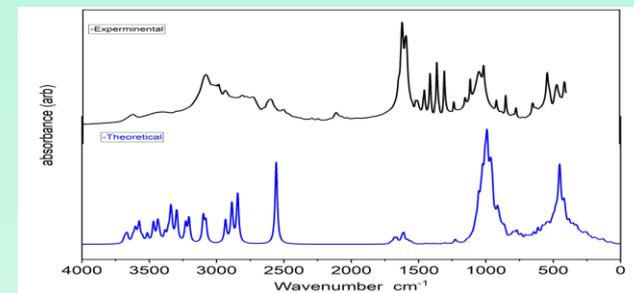
## Modelos y espectros IR



Bentonita + Glicina

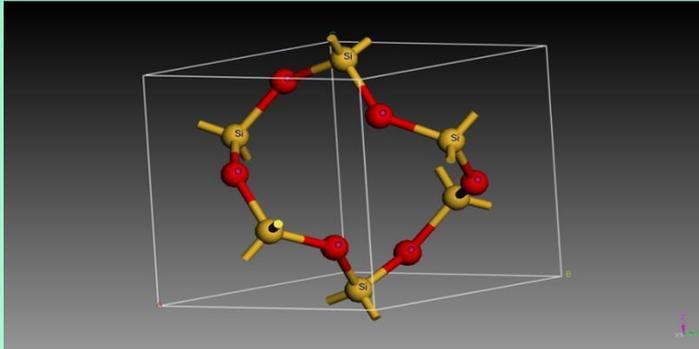


Bentonita + Alanina

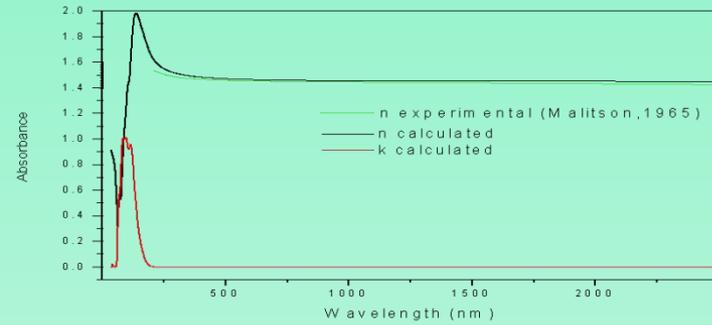


## Resultados

Para enviarse al Astronomy and Astrophysics: Theoretical and experimental IR survival UV study of adsorbed glycine and alanine on bentonite clay, Vicente Timón, Miguel Ángel Moreno, Francisco Colmenero, Belén Maté, Isabel Tanarro, Víctor J. Herrero and Rafael Escribano (2019)

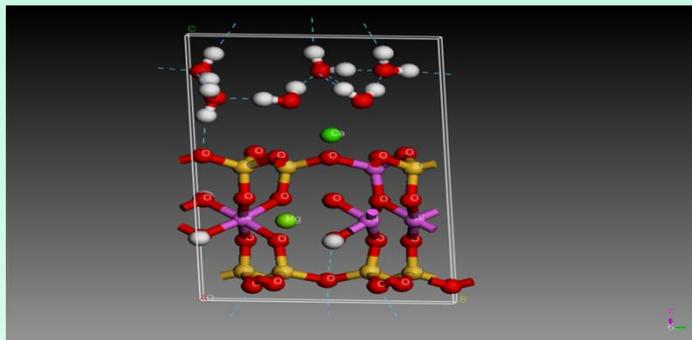


Celda optimizada Cuarzo

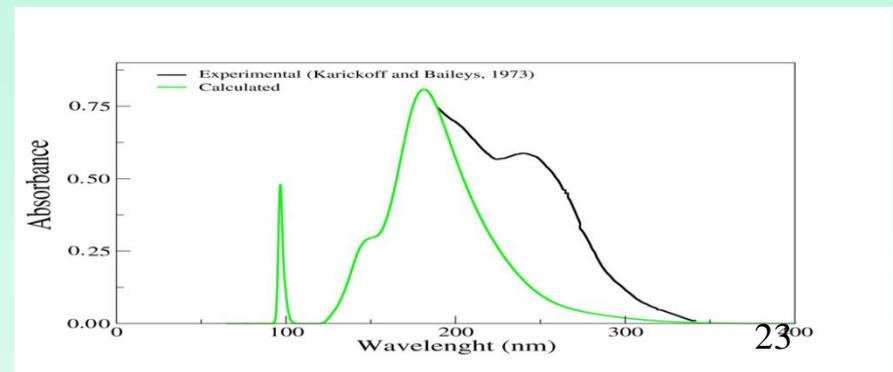


Espectro UV-VIS

Celda optimizada Bentonita



Espectro UV-VIS



# HERRAMIENTAS USADAS EN LA MODELIZACIÓN COMPUTACIONAL

## Hardware

Diseño de modelos, pruebas, programación y primeros tests. Serie y paralelo con un pequeño número de núcleos, para sistemas pequeños y medianos.

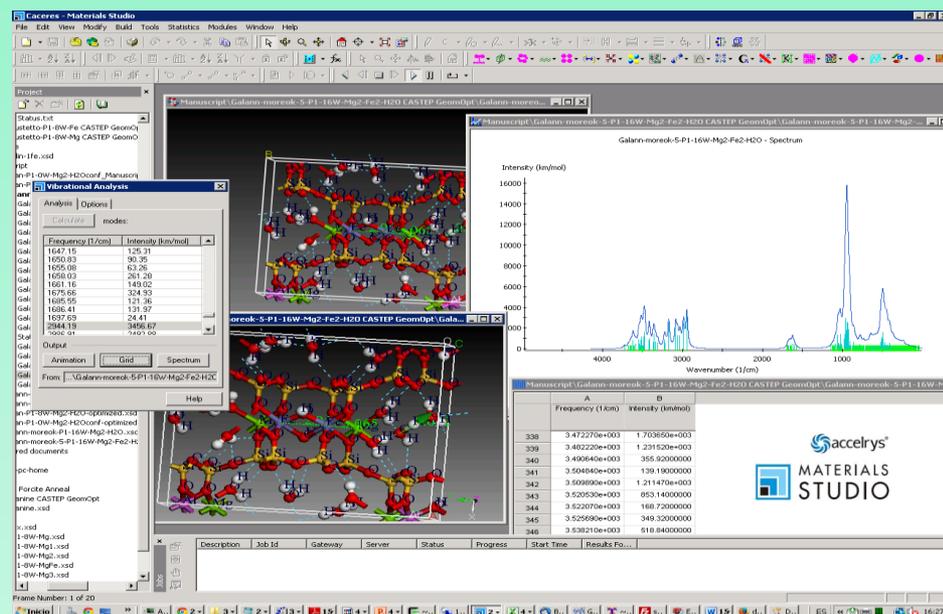


Producción en paralelo de sistemas grandes y cálculos de espectros IR/Raman.



TRUENO (CSIC)  
MARENOSTRUM (CESCA-Cataluña)  
FT (CESGA – Galicia)

## Software



The block contains logos for 'siesta' (a yellow circle with the word in blue), 'GULP' (blue text), and 'Wolfram Mathematica' (red and black text). Below the logos is a small image of a molecular structure and the text: 'GULP is a program for performing a variety of types of simulation on'.

Journal of Molecular Structure: THEOCHEM  
Volume 954, Issues 1–3, 30 August 2010, Pages 22–36  
DFT09, 13<sup>th</sup> International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics  
13<sup>th</sup> International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics  
Electron and vibrational spectroscopies using DFT, plane waves and pseudopotentials: CASTEP implementation  
V. Milman<sup>a</sup>, K. Refson<sup>b</sup>, S. J. Clark<sup>c</sup>, C. J. Pickard<sup>d</sup>, J. R. Yates<sup>e</sup>, S.-P. Gafo<sup>f</sup>, P. J. Hasnip<sup>g</sup>, M. J. Probert<sup>h</sup>, A. Pentov<sup>a</sup>, M. D. Segal<sup>h</sup>

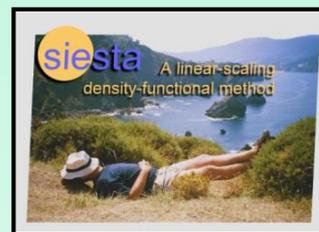
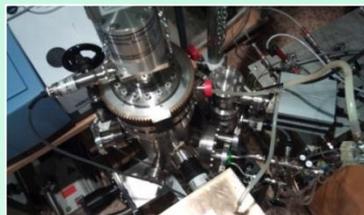
Wolfram Mathematica  
24

# Gracias



Belén Maté, Miguel Jimenez  
Victor Herrero, Isabel Tanarro

Rafael Escribano, Vicente Timón



<http://www.iem.cfmac.csic.es/fismol//fmap/main.htm>